



ناپویاسازی سرب در خاک آلوده توسط ترکیبات سیلیسیم (مطالعه موردی معدن سرب پاچی میانا- مازندران)

زهره نوری امیرکلایی^۱، *فریدین صادق زاده^۲ و محمدعلی بهمنیار^۳

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، آستادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، آستاد گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۱۱

چکیده

سابقه و هدف: امروزه آلودگی خاک با فلزات سنگین یکی از معضلات زیست‌محیطی و دارای اهمیت می‌باشد. خاک‌های اطراف معادن دارای غلظت بالایی از فلزات سنگین هستند که می‌توانند بر سلامتی انسان و سایر جانداران تأثیرگذار باشند. یکی از روش‌های ارزان برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، ناپویاسازی فلزات در خاک است. استفاده از ترکیبات سازگار با محیط زیست دارای توانایی ناپویاسازی فلزات در خاک، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران است. بدین‌منظور، در این مطالعه از ترکیبات سیلیسیم جهت ناپویاسازی سرب در خاک آلوده استفاده گردید.

مواد و روش‌ها: در این آزمایش از چهار نوع ترکیب شامل کلسیم سیلیکات، پتاسیم سیلیکات، سدیم سیلیکات و سیلیسیم خالص در پنج غلظت (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم سیلیسیم بر کیلوگرم خاک) استفاده شد. ترکیبات سیلیسیم به گلدانهایی که حاوی ۷۰۰ گرم خاک آلوده به سرب بودند اضافه گردیدند و به مدت یک ماه در دمای محیط و رطوبت معادل ظرفیت زراعی نگهداری شدند. سپس سرب قابل‌دسترس نمونه‌ها با محلول DTPA استخراج و غلظت سرب توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. هم‌چنین توزیع شکل‌های شیمیایی سرب قبل و بعد از اعمال تیمار با استفاده از عصاره‌گیری پی در پی انجام گرفت. این آزمایش به‌صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که از بین تمام تیمارهایی که اعمال گردید، کلسیم سیلیکات در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک، توانست بیش‌ترین میزان تثبیت سرب را نسبت به شاهد (۵۴ درصد) انجام دهد. به‌طورکلی هر چهار تیمار به‌کار برده شده در این آزمایش، در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک دارای بیش‌ترین میزان تثبیت سرب نسبت به سایر غلظت‌های کاربردی بودند. نتایج حاصل از عصاره‌گیری پی در پی نشان داد که با کاربرد ترکیبات سیلیسیم در خاک آلوده و افزایش غلظت از ۵۰ به ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، شکل محلول و تبادل، متصل به کربنات‌ها و متصل به اکسید آهن و منگنز کاهش و شکل باقی‌مانده سرب افزایش یافت. بیش‌ترین میزان کاهش در شکل تبدالی، کربناتی و متصل به اکسید آهن و منگنز و بیش‌ترین میزان افزایش در شکل باقی‌مانده، مربوط به تیمار کلسیم سیلیکات بود.

* مسئول مکاتبه: sanru.1391@sanru.ac.ir

نتیجه گیری: در واقع با افزایش غلظت ترکیبات سیلیسیم استفاده شده، سطوح بیش‌تری از این ترکیبات جهت تثبیت در اختیار سرب قرار می‌گیرد. سیلیسیم می‌تواند با فلزات سنگین کمپلکس تشکیل دهد و از این طریق حلالیت آن‌ها را کاهش دهد. از میان ترکیبات سیلیسیم، کلسیم سیلیکات سطح ویژه بالاتری نسبت به پتاسیم سیلیکات و سدیم سیلیکات داشته که از این طریق می‌تواند یون‌های فلزی بیش‌تری را در سطح خود کمپلکس کند. پتاسیم سیلیکات و سدیم سیلیکات نیز به همین دلیل توانایی بیش‌تری نسبت به سیلیسیم خالص در ناپویاسازی سرب داشته‌اند. بنابراین، سیلیسیم خالص کم‌ترین توانایی در ناپویاسازی سرب داشت. به‌طورکلی استفاده از سیلیسیم و ترکیبات آن علاوه بر این‌که سازگار با محیط زیست بوده تا حدود زیادی می‌توانند از پویایی سرب در خاک بکاهند.

واژه‌های کلیدی: ناپویاسازی، ترکیبات سیلیسیم، خاک آلوده به سرب

مقدمه

امروزه به‌دلیل معدن کاری و فعالیت‌های صنعتی انسان، خاک‌های زیادی آلوده شده‌اند. شدت آلودگی خاک بستگی به نوع و غلظت آلاینده‌ها دارد. فلزات سنگین نوعی از آلاینده‌ها هستند که به‌دلیل سمیت زیاد برای انسان و دیگر موجودات زنده، خطرناک بوده و عوارض گوناگونی را ایجاد می‌کنند. در ایران فعالیت‌های معدنی و ضایعات معادن منجر به ورود و انباشت فلزات سنگین در خاک شده است (۳). در تعریف کلی از فلزات سنگین باید به این نکته اشاره شود که این گروه از فلزات چگالی بیش‌تر از ۶ گرم بر سانتی‌مترمکعب و عدد اتمی بیش‌تر از ۲۰ دارند (۵). فلزات سنگین در خاک تجزیه‌ناپذیر هستند و به همین دلیل حذف این گروه از آلاینده‌ها از خاک جهت حفظ سلامت محیط زیست لازم است. از رایج‌ترین فلزات این گروه که بیش‌ترین سمیت را دارا هستند، می‌توان به عناصری مانند سرب، کادمیوم، جیوه، آرسنیک، نیکل، مس، روی و کروم اشاره کرد (۹). حالت غالب اکسیداسیون سرب در خاک دو است. دسترسی زیستی سرب در خاک بر حسب نوع خاک متغیر بوده و در محدوده ۱۰ تا ۹۰ درصد

می‌باشد (۳۱). برای احیاء خاک‌های آلوده به فلزات سنگین روش‌های متعددی وجود دارد، این روش‌ها شامل رسوب، اکسید و احیای شیمیایی و واکنش الکتروشیمیایی است که بیش‌تر این روش‌ها برای غلظت‌های پایین فلزات سنگین مؤثر نبوده یا از نظر اقتصادی پرهزینه و گران هستند (۲۲). ناپویاسازی فلزات سنگین در خاک یکی از روش‌هایی است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و با محیط زیست سازگار است (۲۹). در این روش از یک یا چند ماده برای ناپویا کردن عناصر استفاده می‌شود تا فلزات توسط گیاهان جذب نشوند و یا به آب‌های زیرزمینی و سطحی وارد نشوند (۱۵). در واقع طی این فرآیند مواد اصلاح‌کننده که به خاک اضافه می‌شوند از طریق چهار مکانیسم فلزات سنگین را در خاک ناپویا می‌سازند. این چهار مکانیسم شامل تبادل کاتیونی، کمپلکس سطحی، جذب سطحی و رسوب است (۱۳). مطالعات بسیاری در مورد استفاده از ناپویاسازهای مختلف برای ناپویاسازی سرب در خاک انجام شده است. در این مطالعات از مواد و ترکیبات گوناگونی مانند ترکیبات فسفره و کانی‌های رسی برای ناپویاسازی سرب در خاک‌های آلوده استفاده شده

قابل استفاده آنها است (۷). سیلیسیم می‌تواند غلظت قابل استفاده فلزات در خاک را با تشکیل کمپلکس‌های سیلیکات کاهش دهد (۲۱). لیانگ و همکاران (۲۰۰۷)، گزارش دادند که افزودن سیلیسیم به خاک آلوده به کروم، باعث کاهش پویایی و غلظت قابل دسترس کروم شد، در واقع شکل باقی مانده و متصل به ماده آلی کروم در خاک افزایش یافت و در نتیجه قابلیت جذب کروم در خاک کاهش پیدا کرد (۲۱). به هر حال تأثیر ترکیبات مختلف سیلیسیم بر ناپویاسازی سرب در خاک قلیایی آلوده به سرب به خوبی مطالعه نشده است. بنابراین هدف این پژوهش بررسی تأثیر ترکیبات مختلف سیلیسیم بر کاهش غلظت سرب قابل دسترس و تغییر شکل سرب از فرم محلول و تبدلی به شکل‌های نامحلول در خاک قلیایی معدن سرب پاچی میانا بود.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه و نمونه برداری: خاک آلوده به سرب از معدن فلورین- سرب پاچی میانا، با موقعیت جغرافیایی $10^{\circ} 04' 36''$ شمالی و $16^{\circ} 25' 53''$ شرقی، با ارتفاع ۱۷۰۰-۱۱۰۰ متر از سطح دریا، واقع در روستای میانا در منطقه دودانگه در جنوب غربی شهرستان ساری، از عمق ۱۵-۰ cm به صورت تصادفی نمونه برداری گردید. سپس خاک هوا خشک و از الک ۲mm عبور داده شد.

آزمایش آنکوباسیون: یک آزمایش گلدانی در گلخانه دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری در قالب طرح کاملاً تصادفی و فاکتوریل انجام شد. هر گلدان با ۷۰۰ گرم خاک آلوده هوا خشک شده پر شد. سپس ۴ نوع از ترکیبات مختلف سیلیسیم، شامل پتاسیم سیلیکات، کلسیم سیلیکات، سدیم سیلیکات و

است. یکی دیگر از ناپویاسازها، ترکیبات مختلف سیلیسیم می‌باشد. سیلیسیم دومین عنصر معدنی موجود در پوسته زمین است و می‌تواند ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک را تحت تأثیر قرار دهد. سیلیسیم باعث کاهش آبشویی و تحرک فسفر، پتاسیم، آلومینیوم، آهن و منگنز در خاک می‌شود. همچنین باعث بهبود فعالیت میکروبی خاک، افزایش پایداری مواد آلی موجود در خاک و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک می‌شود (۳۳ و ۳۴). فلزات از لحاظ واکنش با سیلیسیم به ۳ گروه تقسیم می‌شوند که گروه‌های مذکور در زیر بیان شده اند. ۱- فلزاتی که مبادرت به ایجاد پیوند و تشکیل کمپلکس با سیلیسیم می‌کنند. ۲- فلزاتی که حلالیت سیلیسیم را افزایش می‌دهند یا سیلیسیم باعث افزایش حلالیت آنها می‌شود. ۳- فلزاتی که تأثیری بر سیلیسیم نمی‌گذارند (۱۴ و ۳۷). طبق مطالعات انجام شده، سمیت فلزات می‌تواند به وسیله سیلیسیم و ترکیبات مختلف آن کاهش یابد. لیانگ و همکاران (۲۰۰۵)، گزارش دادند که اضافه کردن ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم سیلیسیم خالص، موجب کاهش شکل قابل دسترس کادمیوم شده و در نتیجه جذب آن توسط گیاه بسیار کاهش یافته است (۲۲). مبصر و همکاران (۱۳۹۴)، گزارش دادند که کاربرد سیلیسیم موجب کاهش جذب سرب توسط اسفناج شد و در نهایت تجمع آن در اندام هوایی و ریشه اسفناج کاهش یافت (۲۵). لی و همکاران (۲۰۱۶)، بیان کردند که افزودن سدیم سیلیکات به خاک آلوده به فلزات سنگین سبب ناپویاسازی و کاهش غلظت قابل استفاده این فلزات در خاک شده است (۱۶). مطالعات نشان می‌دهند که غلظت فلزات سنگین در بخش باقی مانده خاک، شاخص خوبی برای بیان ناپویاسازی و کاهش غلظت

تعیین خصوصیات خاک: بافت خاک به روش هیدرومتری (۷)، pH در گل اشباع به وسیله دستگاه pH متر (۲۵)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع به وسیله دستگاه EC متر (۲۶)، کربن آلی به روش والکلی بلک (۲۶)، نیتروژن به روش کیلدال (۳۸)، فسفر قابل جذب در خاک به روش اولسن (۲۷)، پتاسیم قابل جذب به روش عصاره گیری با استات آمونیوم (۳۸) و کربنات کلسیم معادل هم به روش خشتی سازی با اسید و تیتراژ کردن با سود (۳۸) اندازه گیری شد. غلظت سرب و روی کل خاک به روش هضم با مخلوط اسید کلریدریک و اسید نیتریک اندازه گیری شد (۳۵).

تجزیه و تحلیل داده ها: نتایج حاصل از این آزمایش به وسیله نرم افزار Statistix 8 آنالیز و مقایسه میانگین ها به وسیله آزمون چنددامنه ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد صورت پذیرفت.

سیلیسیم خالص هر کدام در ۵ سطح با غلظت های ۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سیلیسیم بر کیلوگرم خاک به خوبی با خاک آلوده مخلوط گردید. سپس نمونه ها در شرایط دمای محیط و رطوبت معادل ظرفیت زراعی به مدت یک ماه نگهداری شدند. رطوبت گلدان ها هم با محاسبه ظرفیت زراعی خاک مورد مطالعه و با توزین گلدان ها در حد رطوبت ظرفیت زراعی نگهداری شد. پس از یک ماه از گلدان ها نمونه برداری و پس از هوا خشک کردن، فرم قابل جذب فلز سرب با استفاده از عصاره گیر DTPA استخراج و قرائت گردید (۱۸) هم چنین به منظور بررسی توزیع فرم های شیمیایی سرب در فازهای محلول و تبادل، کربناتی، اکسیدهای آهن و منگنز، ماده آلی و باقی مانده از روش عصاره گیری پی در پی تسیر استفاده شد (۳۷) و سرانجام غلظت سرب توسط دستگاه جذب اتمی (Varian Spectra AA.10) قرائت گردید.

جدول ۱- مشخصات ترکیبات سیلیسیم مورد استفاده.

Table 1. Characteristics of used silicon compounds.

کشور سازنده Made in	درصد خلوص Purity	جرم مولکولی Molecular weight	فرمول شیمیایی Chemical formula	نام Name	ترکیبات سیلیسیم Si compounds
ایران	99.5%	154.28 (g mol ⁻¹)	K ₂ SiO ₃	Potassium Silicate	پتاسیم سیلیکات
ژاپن	99.5%	116.16 (g mol ⁻¹)	CaSiO ₃ . nH ₂ O [CaSiO ₃]	Calcium Silicate hydrate	کلسیم سیلیکات
کره جنوبی	99%	122.06 (g mol ⁻¹)	Na ₂ SiO ₃	Sodium Silicate	سدیم سیلیکات
کره جنوبی	98%	28.09	Si	Silicon Powder	سیلیسیم خالص

نتایج و بحث

غلظت سرب کل خاک نیز در مقایسه با حداکثر غلظت کل مجاز در خاک (۳۰۰-۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک)، بسیار بیش تر است.

همان گونه که در جدول ۱ مشاهده می شود، غلظت سرب قابل دسترس خاک (۳۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم خاک)، بسیار بالا بوده و خاک آلوده می باشد.

جدول ۲- برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه.

Table 2. Some physical and chemical characteristics of the studied soil.

مقدار Value	واحد Unit	پارامتر Parameter
7.2		pH
0.72	(dS m ⁻¹)	EC
0.051	(%)	نیتروژن کل Total Nitrogen
1.64	(mg kg ⁻¹)	فسفر قابل جذب Available phosphorous
80	(mg kg ⁻¹)	پتاسیم قابل جذب Available potassium
46.5	(%)	کربنات کلسیم calcium carbonate equivalent
0.42	(%)	کربن آلی Organic Carbon
325	(mg kg ⁻¹)	سرب قابل دسترس Available Pb
2500	(mg kg ⁻¹)	سرب کل Total Pb
69	(%)	شن Sand
25	(%)	سیلت Silt
6	(%)	رس Clay

قابل دسترس در سطح احتمال یک درصد معنی دار بود. هم‌چنین اثر متقابل تیمارها و غلظت آن‌ها بر غلظت سرب قابل دسترس در سطح احتمال یک درصد معنی دار است.

اثر کاربرد ترکیبات سیلیسیم بر غلظت سرب قابل دسترس در خاک آلوده: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است، طبق جدول، اثر تیمارها (انواع ترکیبات سیلیسیم) و اثر غلظت‌های مختلف آن‌ها، هر یک به تنهایی بر غلظت سرب

جدول ۳- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر نوع ترکیب سیلیسیم و غلظت آن بر غلظت سرب قابل دسترس.

Table 3. Analysis of variance (mean square) of silicon compound and its concentration effects on available concentrations of Pb.

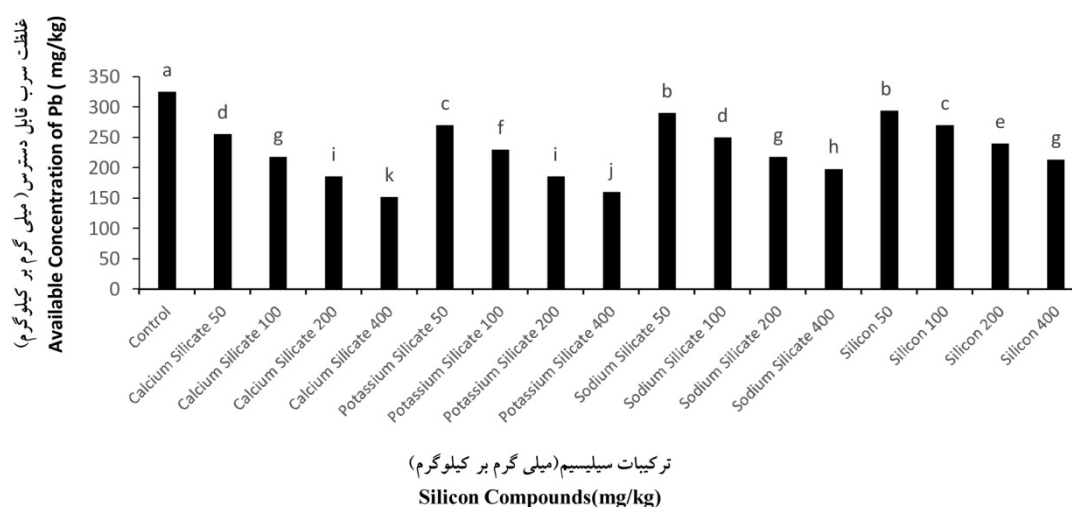
سرب قابل دسترس Pb	درجه آزادی df	منابع تغییرات Source of variation
38635.4**	4	غلظت Concentration
5423.5**	3	ترکیبات سیلیسیم Silicon compounds
430.9**	12	غلظت × ترکیبات سیلیسیم Concentration × Silicon compounds
25	40	خطا Error
2.03		ضریب تغییرات (درصد) Coefficient of variation (%)

** معنی داری در سطح ۱ درصد

** Significantly at the 1% level

غلظت سرب قابل دسترس را در تمام تیمارها کاهش داد. در واقع هرچه میزان غلظت سرب قابل استخراج با DTPA کم تر باشد نشان دهنده میزان ناپویاسازی بیش تر سرب است. کلسیم سیلیکات در هر ۴ غلظت (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) مورد استفاده، نسبت به سه ترکیب دیگر سیلیسیم، توانایی بیش تری در ناپویاسازی سرب در خاک داشت.

نتایج مقایسه میانگین تیمارها (شکل ۱) نشان داد که کلسیم سیلیکات در غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک بیش ترین میزان ناپویاسازی را در میان تیمارها داشت و سیلیسیم خالص در غلظت ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک بعد از شاهد کم ترین میزان ناپویاسازی را داشت. بدین ترتیب نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که کاربرد ترکیبات مختلف سیلیسیم،

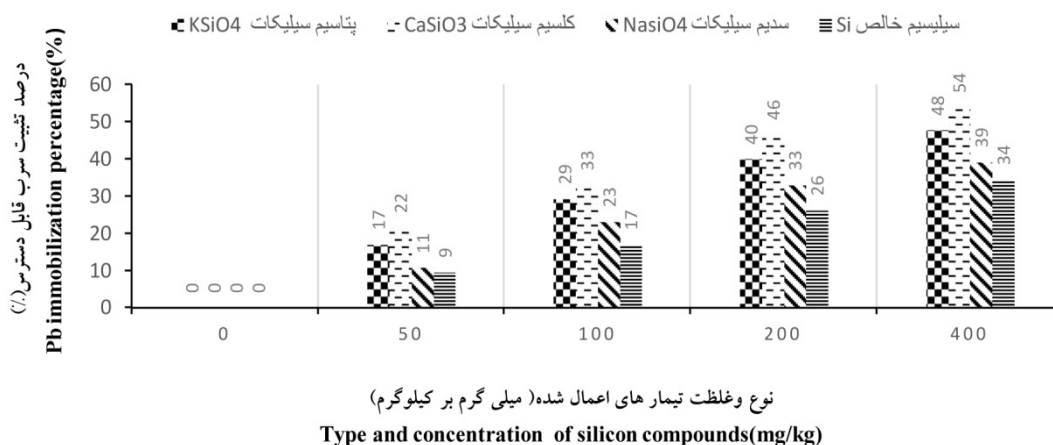


شکل ۱- اثر نوع ترکیب سیلیسیم و غلظت آن بر غلظت سرب قابل دسترس.

Figure 1. The effects of silicon compound and its concentration on the available concentration of Pb.

و به همین صورت در غلظت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک نیز میزان ناپویاسازی از بیش‌ترین به کم‌ترین به‌ترتیب مذکور بود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پتاسیم سیلیکات توانست در پایان دوره انکوباسیون در بیش‌ترین غلظت به‌کار رفته در خاک، مقدار ۴۸ درصد، سدیم سیلیکات نیز مقدار ۴۰ درصد و سیلیسیم خالص مقدار ۳۵ درصد ناپویاسازی سرب را در خاک انجام دهد. در واقع سیلیسیم خالص ضعیف‌ترین عملکرد را بین تمامی ترکیبات سیلیسیم مورد استفاده داشت. طبق شکل ۲ سه تیمار سیلیسیم خالص، سدیم سیلیکات و پتاسیم سیلیکات در پایان دوره انکوباسیون نتوانستند به‌طور میانگین بیش‌تر از ۴۵ درصد سرب را ناپویا سازند، اما کلسیم سیلیکات توانست سرب را تا میزان ۵۴ درصد در خاک ناپویا سازد.

تأثیر کاربرد نوع و غلظت ترکیب سیلیسیم بر درصد ناپویاسازی سرب در خاک: بعد افزودن ترکیبات سیلیسیم و به پایان رسیدن دوره یک ماهه انکوباسیون، مشاهده گردید هر ۴ نوع ترکیب سیلیسیم بیش‌ترین درصد ناپویاسازی سرب را در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک داشتند و کم‌ترین درصد ناپویاسازی سرب در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. بیش‌ترین میزان ناپویاسازی در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک مربوط به کلسیم سیلیکات به مقدار ۲۲٪ بود. هم‌چنین در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک نیز بیش‌ترین میزان ناپویاسازی مربوط به همان تیمار کلسیم سیلیکات به‌ترتیب به مقدار ۳۳، ۴۷ و ۵۴ درصد بود. در میان ترکیبات سیلیسیم به‌کار برده شده، تیمار کلسیم سیلیکات بیش‌ترین میزان ناپویاسازی سرب را به مقدار ۵۴ درصد داشت. بیش‌ترین میزان ناپویاسازی سرب در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از بیش‌ترین به کم‌ترین مقدار به‌صورت زیر است:
کلسیم سیلیکات < پتاسیم سیلیکات < سدیم سیلیکات < سیلیسیم خالص



شکل ۲- اثر نوع و غلظت ترکیب سیلیسیم بر درصد ناپویاسازی سرب در خاک.

Figure 2. The Effects of type and concentration of silicon compound on the Pb immobilization percentage.

و باقی مانده در سطح یک درصد معنی دار بود ولی شکل متصل به ماده آلی در سطح ۵ درصد دارای اختلاف معنی دار بود. اثر متقابل نوع ترکیبات سیلیسیم و سطح غلظت به کار برده شده نیز بر شکل محلول و تبدلی، کربناتی، اکسید آهن و منگنز و باقی مانده هم در سطح یک درصد اختلاف معنی دار داشت ولی در شکل متصل به ماده آلی عدم اختلاف معنی دار مشاهده گردید.

تأثیر ترکیبات سیلیسیم بر توزیع شکل های شیمیایی سرب در خاک آلوده: نتایج تجزیه واریانس اثر ترکیبات سیلیسیم و غلظت آن ها بر شکل های شیمیایی مختلف سرب در خاک در جدول ۴ آمده است. طبق جدول اثر ترکیبات سیلیسیم بر شکل محلول و تبدلی، متصل شده به کربنات ها، متصل شده به اکسید آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و باقی مانده در سطح یک درصد ($P < 0.01$) معنی دار بود. اثر غلظت به کار برده شده بر شکل های تبدلی، کربناتی، اکسید آهن و منگنز

جدول ۴- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر ترکیب سیلیسیم و غلظت آن بر شکل های شیمیایی سرب (میلی گرم بر کیلوگرم).

Table 4. Analysis of variance (mean square) of silicon compound and its concentration on the various forms of Pb (mg/kg).

RS	OM	OX	CB	EX	درجه آزادی df	منابع تغییرات Source of variation
558702**	4.8420**	53709.1**	276702**	224.348**	4	غلظت Concentration
104592**	12.6586*	72400.3**	5037**	11.238**	3	ترکیبات سیلیسیم Silicon compounds
7090**	0.4482 ^{ns}	4653**	756**	0.806**	12	غلظت × ترکیبات سیلیسیم Concentration × Silicon compounds
119	0.084	83.6	34	0.087	40	خطا Error
2.05	0.37	0.7	1.09	3.41		ضریب تغییرات (درصد) CV (%)

EX: شکل محلول و تبدلی، CB: شکل متصل به کربنات ها، OX: شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، OM: شکل متصل به ماده آلی، RS: شکل باقی مانده.

**، * و ^{ns} به ترتیب معنی داری در سطح ۱ درصد، ۵ درصد و عدم معنی داری.

**، * and ^{ns} Significantly at the 1%, 5% and meaningless.

کاربرد ترکیبات سیلیسیم به طور معنی داری در مقایسه با تیمار شاهد کاهش یافت. اما در غلظت های کم تر، این کاهش چندان محسوس نیست. کاربرد ترکیبات سیلیسیم شکل متصل به اکسید آهن و منگنز را در مقایسه با تیمار شاهد به طور معنی داری کاهش داد. اما شکل متصل به ماده آلی بعد از کاربرد ترکیبات

مقایسه میانگین اثر متقابل ترکیبات سیلیسیم و غلظت به کار برده شده بر شکل های مختلف سرب در خاک آلوده در جدول ۵ آمده است. همان طور که در جدول ۵ مشاهده می شود، کاربرد ترکیبات سیلیسیم به طور معنی داری شکل محلول و تبدلی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد. شکل متصل به کربنات ها در

سیلیسیم در مقایسه با تیمار شاهد افزایش یافت که این افزایش از نظر آماری معنی‌دار نبود و مقادیر آن بسیار کم و قابل صرف‌نظر کردن است. شکل

باقی‌مانده نیز بعد از کاربرد هر ۴ نوع ترکیب سیلیسیم در مقایسه با تیمار شاهد افزایش معنی‌داری را نشان داد.

جدول ۵- اثر ترکیب سیلیسیم و غلظت آن بر شکل‌های مختلف سرب (میلی‌گرم بر کیلوگرم).

Table 5. The effects of silicon compound and its concentration on various forms of Pb (mg/kg).

RS	OM	OX	CB	EX	غلظت Concentration (mg kg ⁻¹)	ترکیب سیلیسیم Silicon compounds
159 ^l	69 ^h	1405 ^a	800 ^a	67 ^a	0	کلسیم سیلیکات CS
710 ^e	70 ^f	1237 ^g	444 ^{bc}	39 ^{ef}	50	
758 ^d	71 ^c	1218 ^h	423 ^{cd}	30 ⁱ	100	
814 ^c	72 ^b	1184 ⁱ	403 ^e	27 ^j	200	
889 ^a	73 ^a	1145 ^j	374 ^f	19 ^k	400	
159 ^l	69 ^h	1405 ^a	800 ^a	67 ^a	0	پتاسیم سیلیکات PS
700 ^e	69 ^{gh}	1245 ^g	446 ^{bc}	40 ^d	50	
748 ^d	69 ^f	1221 ^h	429 ^{cd}	33 ^{gh}	100	
798 ^c	70 ^{de}	1190 ⁱ	412 ^e	30 ⁱ	200	
870 ^b	72 ^b	1145 ^j	390 ^{fg}	23 ^k	400	
159 ^l	69 ^h	1405 ^a	800 ^a	67 ^a	0	سدیم سیلیکات SS
544 ^{jk}	69 ^h	1381 ^{bc}	465 ^b	41 ^c	50	
610 ⁱ	69 ^{fg}	1348 ^d	437 ^c	36 ^{de}	100	
654 ^h	69 ^f	1325 ^e	420 ^d	32 ^{gh}	200	
681 ^g	70 ^{de}	1302 ^f	416 ^d	31 ^h	400	
159 ^l	69 ^h	1405 ^a	800 ^a	67 ^a	0	سیلیسیم خالص Si
530 ^k	69 ^h	1390 ^b	469 ^b	42 ^b	50	
584 ^{jk}	69 ^f	1370 ^c	438 ^c	39 ^{ef}	100	
617 ⁱ	70 ^e	1347 ^d	431 ^{cd}	35 ^{def}	200	
657 ^h	70 ^d	1321 ^e	419 ^d	33 ^h	400	

EX: شکل محلول و تبدیلی، CB: شکل متصل به کربنات‌ها، OX: شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، OM: شکل متصل به ماده آلی، RS: شکل باقی‌مانده.

در هر ستون میانگین‌های دارای حروف مشابه تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال ۵ درصد ندارند.

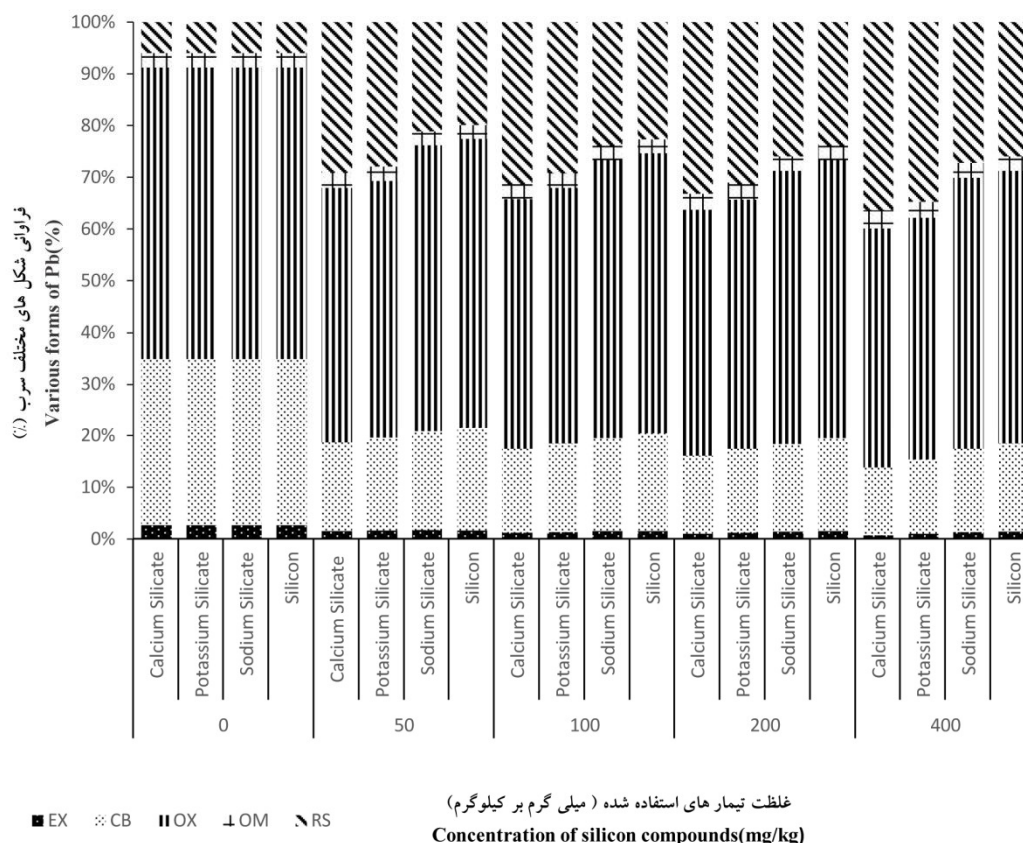
In each column, the means with similar letters do not differ significantly at the 5% probability level.

۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم در بیش‌ترین غلظت به‌کار برده (۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) کاهش یافت که این کاهش برابر با ۷۲ درصد بود. این کاهش در غلظت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک

اثر متقابل ترکیبات سیلیسیم و غلظت استفاده شده بر توزیع شکل‌های سرب به‌صورت درصد در شکل ۳ آمده است. با توجه به جدول ۵ و شکل ۳ با کاربرد تیمار کلسیم سیلیکات شکل محلول و تبدیلی از ۶۷ به

با توجه به جدول ۵ و شکل ۳ با کاربرد تیمار سیلیسیم خالص در بیشترین غلظت به کار برده شده (۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) شکل محلول تبدالی از ۶۷ به ۳۳ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت که برابر با ۵۰ درصد کاهش بود. شکل متصل به کربنات‌ها نیز از ۸۰۰ به ۴۱۹ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت که برابر با ۴۷ درصد کاهش بود. شکل متصل به اکسید آهن و منگنز از ۱۴۰۵ به ۱۳۲۱ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت که برابر با ۶ درصد کاهش بود. شکل متصل به ماده آلی از ۶۹ به ۷۰/۹ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت که برابر با ۲/۲ درصد افزایش بود. در نهایت شکل باقی مانده از ۱۵۹ به ۵۵۷ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت که ۳ برابر افزایش را نشان داد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بیشترین کاهش در شکل محلول و تبدالی، کربناتی و متصل به اکسید آهن و منگنز مربوط به تیمار کلسیم سیلیکات بود و بیشترین افزایش در شکل باقی مانده نیز در تیمار کلسیم سیلیکات مشاهده شد. کمترین کاهش در شکل محلول و تبدالی، متصل به کربنات‌ها و متصل به اکسید آهن و منگنز مربوط به تیمار سیلیسیم خالص بود و کمترین افزایش نیز در شکل باقی مانده در تیمار سیلیسیم خالص مشاهده شد. مقادیر افزایش شکل متصل به ماده آلی نیز در هر ۴ تیمار ناچیز بود. به عبارت دیگر کلسیم سیلیکات بیشترین تأثیر را بر میزان ناپویاسازی سرب در خاک داشت. هم‌چنین با افزایش غلظت از ۵۰ به ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک، میزان ناپویاسازی سرب افزایش می‌یابد. بنابراین کلسیم سیلیکات در سطح غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک سبب ناپویاسازی بیش‌تر سرب در خاک شد و عنصر سرب را به شکل غیرقابل دسترس برای گیاهان تبدیل کرده است.

به‌ترتیب برابر با ۵۵ و ۶۰ درصد بود. هم‌چنین با کاربرد تیمار کلسیم سیلیکات شکل متصل به کربنات‌ها از ۸۰۰ به ۳۷۴ میلی گرم بر کیلوگرم در بیشترین غلظت کاربردی (۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) کاهش یافت و این کاهش برابر با ۵۳ درصد بود. شکل متصل به اکسید آهن و منگنز بعد از به کار بردن کلسیم سیلیکات در بیشترین غلظت (۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) استفاده شده، از ۱۴۰۵ به ۱۱۴۵ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت که این کاهش برابر با ۱۹ درصد بود. شکل متصل به ماده آلی بعد از کاربرد کلسیم سیلیکات در بیشترین غلظت کاربردی (۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) از ۶۹ به ۷۳ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت که برابر با ۶ درصد افزایش بود. با کاربرد کلسیم سیلیکات در بیشترین غلظت، شکل باقی مانده از ۱۵۹ به ۸۸۹ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت که بیش از ۵ برابر افزایش داشت. کاربرد این تیمار در پایین‌ترین غلظت استفاده شده (۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) باعث کاهش شکل محلول و تبدالی از ۶۷ به ۳۹ میلی گرم بر کیلوگرم و شکل کربناتی از ۸۰۰ به ۴۴۴ میلی گرم بر کیلوگرم و شکل متصل به اکسید آهن و منگنز از ۱۴۰۵ به ۱۲۳۷ میلی گرم بر کیلوگرم شد که به‌ترتیب برابر با ۴۱، ۴۵ و ۱۲ درصد کاهش بود. هم‌چنین باعث افزایش شکل متصل به ماده آلی از ۶۹ به ۷۰ میلی گرم بر کیلوگرم شد که برابر با ۵ درصد افزایش بود. شکل باقی مانده از ۱۵۹ به ۷۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت که این افزایش بیش از ۴ برابر بود. این تغییرات نسبت به سطح غلظت بالاتر همین تیمار، بسیار کم‌تر و جزئی بود.



شکل ۳- اثر ترکیب سیلیسیم و غلظت آن بر درصد انواع شکل های سرب در خاک (EX: شکل محلول و تبادلی، CB: شکل متصل به کربنات ها، OX: شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، OM: شکل متصل به ماده آلی، RS: شکل باقی مانده).

Figure 3. The effects of silicon compound and its concentration on the percentage of various forms of Pb.

(۲). مطالعه حاضر نشان داد که سیلیکات های کلسیم، پتاسیم و سدیم توانستند میزان سرب بیشتری را نسبت به تیمار سیلیسیم خالص در خاک ناپویاسازی کنند. سیلیکات های مذکور در مقایسه با سیلیسیم خالص سطح ویژه بیشتری دارند و حاوی گروه های عاملی اکسیژن دار هستند که می توانند با فلزات سنگین کمپلکس تشکیل دهند و باعث ناپویاسازی فلزات سنگین در خاک شوند. هم چنین این ترکیبات باعث افزایش pH در خاک می شوند، با افزایش pH، رسوب فلزات سنگین در خاک افزایش می یابد (۳۴). در میان سیلیکات های استفاده شده در این مطالعه، کلسیم سیلیکات توانست میزان سرب بیشتری را نسبت به دو تیمار پتاسیم سیلیکات و سدیم سیلیکات

کاربرد سیلیسیم در خاک بر خصوصیات خاک تأثیر می گذارد که به نوبه خود غلظت قابل دسترس فلزات سنگین را در خاک کنترل می کند (۱۹ و ۳۱). در میان خصوصیات خاک، pH و مواد آلی دو عامل مهم برای کنترل غلظت قابل دسترس فلزات در خاک هستند که افزایش pH توسط سیلیسیم باعث کاهش در غلظت قابل دسترس فلز در خاک می شود (۱۰).

کاهش فعالیت یون های فلزات سنگین در خاک از طریق، پیوند فلزات سنگین با سیلیسیم و تشکیل کمپلکس سیلیسیم- فلزات است. به طور کلی اضافه کردن سیلیسیم به خاک آلوده شده توسط فلزات سنگین باعث افزایش pH خاک، تشکیل کمپلکس در خاک و تغییر شکل فلزات سنگین در خاک می شود

واحد افزایش داده که این امر منجر به کاهش غلظت کادمیوم قابل دسترس شده است (۲۰). لی و همکاران (۲۰۱۳)، گزارش کردند که افزودن متاسیلیکات سدیم (۸۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) به خاک آلوده به سرب باعث افزایش معنی‌دار pH خاک شد (۱۷). مگنوس لوند (۲۰۱۴)، در پژوهش‌های خود مشاهده کرد که سیلیکات‌ها روی گونه‌های آلومینیوم و مس تأثیر گذاشته و آن‌ها را به گونه‌های ناپویاتر تبدیل کرده است (۲۵). لو و همکاران (۲۰۱۶)، در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که با کاربرد کلسیم سیلیکات و تأثیر آن بر pH خاک، کادمیوم در خاک از شکل محلول و تبادلی به شکل‌های نامحلول و غیرقابل تبادل مانند شکل باقی‌مانده تبدیل شده و جذب آن توسط گیاه کاهش پیدا کرده است (۲۳).

نتیجه‌گیری کلی

نتایج به‌دست آمده از این مطالعه نشان داد که استفاده از ترکیبات سیلیسیم و سیلیسیم خالص در ناپویاسازی فلزات سنگین مؤثر بود و غلظت قابل دسترس سرب در خاک را کاهش داد. سیلیکات‌های کلسیم، پتاسیم و سدیم نسبت به سیلیسیم خالص سرب بیش‌تری را ناپویا کردند. افزون بر این، کلسیم سیلیکات، بیش‌ترین میزان ناپویاسازی سرب را در خاک داشت. هم‌چنین با افزایش غلظت تیمارهای استفاده شده در خاک، میزان ناپویاسازی فلزات در خاک افزایش پیدا کرد به طوری که کم‌ترین میزان ناپویاسازی سرب در خاک مربوط به غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و بیش‌ترین میزان ناپویاسازی سرب در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. به‌طور کلی سیلیکات‌های کلسیم، پتاسیم، سدیم و سیلیسیم خالص به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، مکان‌های سطحی فعال، توانایی بالا بردن pH خاک و تغییر شکل فلزات به شکل‌های ناپویا از طریق

ناپویاسازی کند. کلسیم به‌عنوان یک کاتیون، بار منفی سیلیکات را نسبت به سدیم و پتاسیم بهتر خنثی می‌کند. هم‌چنین کلسیم سیلیکات به دلیل ظرفیت و سطح ویژه بالاتر می‌تواند کاتیون‌های فلزی بیش‌تری را در سطح خود جذب کند و کمپلکس‌های بیش‌تری را با فلزات تشکیل دهد و گونه‌های مختلف فلزات را روی سطح خود رسوب دهد (۴ و ۱۱). یون‌های سیلیکات با نمک‌های فلزات غیر از گروه قلیایی واکنش می‌دهند تا به شکل آمورف تبدیل شوند، به این صورت سیلیکات‌های فلزی نامحلول تشکیل می‌شوند (۲۴). استفاده از کلسیم سیلیکات باعث افزایش بار منفی سطح خاک می‌شود و از این طریق ظرفیت جذب فلزات افزایش می‌یابد. آنیون سیلیکات می‌تواند با فلزات سنگین در محلول خاک کمپلکس تشکیل داده و فرم کم‌محلول ترکیبات فلز-سیلیکات را تشکیل دهد.

کنها و همکاران (۲۰۰۸)، گزارش دادند که تغییر در pH خاک به کاهش در دسترس بودن کادمیوم در خاک منجر می‌شود (۱۰). موادی مانند سیلیسیم و آلومینو سیلیکات با یون‌های فلزات سنگین پیوند برقرار کرده و موجب افزایش و بهبود کارایی فرآیند ناپویاسازی می‌شود (۱۶). شیم و همکاران (۲۰۱۴)، گزارش دادند که کاربرد سیلیسیم استخراج شده از بلال ذرت در خاک معدن آلوده به فلزات سنگین باعث کاهش غلظت قابل دسترس فلزات سنگین در خاک شده و جذب فلزات توسط گیاه را کاهش داده است. آن‌ها بیان کردند که افزودن سیلیسیم استخراج شده از بلال ذرت باعث افزایش pH خاک شده است که این افزایش در pH باعث ناپویاسازی فلزات سنگین در خاک شده بود (۳۵). نتایج مطالعات لی و همکاران (۲۰۱۲)، نشان داده است که استفاده از متاسیلیکات سدیم به‌میزان (بالاتر از ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) در خاک اسیدی، pH خاک را ۱/۲

سیلیسیم و ترکیبات آن که نسبت به سایر ترکیبات شیمیایی تثبیت‌کننده، سازگارتر با محیط زیست هستند، می‌توانند جهت ناپویاسازی سرب در خاک استفاده شوند.

تشکیل کمپلکس‌های نامحلول، از قابلیت بالایی جهت ناپویاسازی سرب در خاک و محیط زیست برخوردار است. از آنجایی که این آزمایش در خاک آهکی و قلیایی انجام شده است و مساحت زیادی از کشور زیر پوشش این خاک است و در خطر آلودگی قرار دارد،

منابع

1. Accioly, A.M.D.A., Soares, C.R.F., and Siqueira, J.O. 2014. Calcium silicate to reduce heavy metal toxicity in eucalyptus seeding. *Presqueis a Agropecuaria Brasilia*. 2: 44-55.
2. Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia-ur-Rehman, M., Irshad, M.K., and Bharwana, S.A. 2015. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 22: 8148-8162.
3. Ahmady-Asbchin, S., Andres, Y., Gerente, C., and Clarec, P. 2008. Biosorption of Cu from aqueous solution by *facuse servantus*. *Biotechnology*. 99: 6150-6155. (In Persian)
4. Alexandorates, V.G. 2007. Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71: 4172-4187.
5. Alloway, B.J. 1995. Heavy metals in soils. John Wiley and Sons. Inc. New York.
6. Amiri, M., and Ouhadi, V.R. 2016. Evaluation of micro and nano-structure of cement hydration process in solidification and stabilization of Zn heavy metal contaminant at the presence of clayey soil. *Modares Civil Engin. J*. 71: 4172-4187. (In Persian)
7. Amos, O.F., Ababu, T.T., and Joseph, S.M. 2014. Assessment of mobility and bioavailability of heavy metals in sewage sludge from Swaziland through speciation analysis. *Amer. J. Environ. Prot.* 3: 4. 198-208.
8. Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J*. 54: 464-465.
9. Chen, H.M., Zheng, C.R., Tu, C., and She, Z.G. 2000. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals. *Chemosphere*. 41: 229-234.
10. Christie, P.J., Alfenito, M.R., and Walbot, V. 1998. Impact of low-temperature stress on general phenylpropanoid and anthocyanin pathways: Enhancement of transcript abundance and anthocyanin pigmentation in maize seedlings. *Planta*. 194: 541-549.
11. Cunha, K.P.V., da Nascimento, C.W.A., and do Silva, A.J. 2008. Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays* L.) grown on a contaminated soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci*. 171: 849-853.
12. Day, P.R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. P 545-566. In: C.A. Black, D.D. Evans, J.L. White, L.E. Ensminger, and F.E. Clark (eds), *Methods of Soil Analysis, Part 1*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
13. Guo, G., Zhou, Q., and Ma L.Q. 2006. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*. 116: 513-528.
14. Hodson, M.J., and Evans, D.E. 1995. Aluminium/silica interaction in higher plants with particular reference to silicon cryofixed wheat tissues. *Scannings microscopy*. 4: 407-418.
15. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendment- a review. *Waste Management*. 28: 1. 215-225.

16. Khanlari, Z.V., and Jalali, M. 2008. Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 54: 19-32.
17. Le, S.C., Mai, T.N., Nguyen, T.G., Doan Dinh, H., Nguyen, T.M., Nguyen, M.K., Tran, Dang, Q., and Nguyen, T.H.H. 2016. The influence of sodium silicate on removal of heavy metals by Iron mine tailing. *J. Engin. Appl. Sci*. 21: 11. 1-6.
18. Lindsay, W.L. 1972. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. P 41-57. In: J.J. Mortvdt, P.M. Gioradano, and W.L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in agriculture*. Madison, Wisconsin: Soil Sciences.
19. Li, X., Poon, C., Sun, H., Lo, I., and Kirk, D. 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/ stabilized waste materials. *J. Hazard. Mater*. 82: 215-230.
20. Li, L., Zheng, C., Fu, Y., Wu, D., Yang, X., and Shen, H. 2012. Silicate-mediated alleviation of Pb toxicity in banana grown in Pb-contaminated soil. *Trace Elements Reduce*: 145: 101-108.
21. Liang, Y., Sun, W., Zhu, Y.G., and Christie, P. 2007. Mechanisms of silicon mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: review. *Environmental Pollution*. 147: 422-428.
22. Liang, Y.C., Wong, J.W.C., and Wei, L. 2005. Silicon-mediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays* L.) grown in cadmium contaminated soil. *Chemosphere*. 58: 475-83.
23. Lu, H., Li, Z., Wu, J., Shen, Y., Li, Y., Zou, B., Tang, Y., and Zhang, P. 2016. Influences of calcium silicate on chemical forms and subcellular distribution of cadmium in *Amaranthus hypochondriacus* L. *Scientific Reports*. Pp: 1-9.
24. Macaskie, L.E. 1990. An immobilization cell bioprocess for the removal of heavy metals romaqueous flows. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 49: 357-379.
25. Magnus, L. 2014. Use of sodium silicate to reduce the bioavailability and there by toxicity of copper in run-off from no Redgrave felted mining area at rose. *Faculty of environmental science and technology*. 60: 1-64.
26. McLean, E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. P 199-244. In: A.L. Page (ed.). *method of soil analysis, Part2. Chemical and Microbiological Properties*. 2nd Ed Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy.
27. Mobser, H.R., PoorMand, H., Akbari, V., and Moazzami, Gh. 1394. The effect of silicon on the bio-degradation of cadmium and lead in spinach plants. *J. Soil Manage. Sust. Prod*. 5: 4. 175-184.
28. Nelson, D.W., and Summers, L.E. 1996. Total carbon organic carbon and organic matter. P 961-1010. In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, chemical methods*. Soil Science Society of America Madison.
29. Orlov, D.S. 1985. *Soil Chemistry*. A.A. Balkema Publishers. Moscow. Moscow State University. 390p.
30. Olsen, S.R., and Sommers, L.E. 1990. Phosphorus. P 403-431. In A.L. Page (ed.). *method of soil analysis. Agronomy Monogograph*, ASA, Madison, Wisconsin.
31. Paff, S.W., and Bosilovich, B.E. 1995. Use of lead reclamation in secondary lead smelters for the remediation of lead contaminated sites. *J. Hazard. Mater*. 40: 139-164.
32. Rodriguez, M.J.A., Ariasand, M.L., and Grau, C.J.M. 2006. Heavy metals contents in agricultural top soils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environment Pollution*. 144: 1001-1012.
33. Ruby, M.V., Schoof, W., Brattin, M., Gildade, G., Post, M., Harnois, D., and Chappel, M. 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environment Science of Technology*. 33: 3697-3705.
34. Rizwan, M., Meunier, J.D., Miche, H., and Keller, C. 2012. Effect of silicon on reducing cadmium toxicity in durum wheat grown in soil with aged contamination. *J. Hazard. Mater*. 210: 326-334.

35. Schindler, P.W.L. 1974. Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{3+} and Pb^{2+} . J. Coll. Inter. Sci. 55: 469-475.
36. Sparks, D.L. 1996. Methods of soil analysis. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, United State.
37. Shim, G., Shea, P.J., and Oh, B.T. 2014. Stabilization of heavy metals in mining site soil with silica extracted from corn cob. Water, Air and Soil Pollution. 225: 1-12.
38. Sumida H. 1996. Silicon supplying capacity of paddy soils and characteristics of silicon uptake by rice plants in cool regions in Japan. Bull Tohoku Natl Agricultural Experiment Station. 85: 1-46.
39. Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. 5: 7. 844-851.
40. Westerman, P.W., and Bicudo, J.R. 2005. Management considerations for organic wastes use in agriculture. Biotechnology. 96: 215-221.
41. Zhao, X.L., and Masaihiko, S. 2007. Amelioration of cadmium polluted paddy soils by porous hydrated calcium silicate. Water, Air and Soil Pollution. 183: 309-315.



Immobilization of lead in contaminated soil by silicon compounds (case study of lead mine Paji Miana-Mazandaran)

Z. Noori Amirkolaei¹, *F. Sadegh-Zadeh² and M.A. Bahmanyar³

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science and Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University,

²Assistant Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University,

³Professor, Dept. of Soil Science, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University

Received: 06.19.2019; Accepted: 01.01.2020

Abstract

Background and Objectives: Soil contamination with heavy metals is one of the main important environmental issues. Soils around mines have a high concentration of heavy metals that can affect the health of humans and animals. A cheap method to remediate soils contaminated with heavy metals is the immobilization of heavy metals in soils. The use of environmentally friendly compounds that have the ability to immobilize heavy metals in the soil environment has taken attention of many researchers. For this purpose, silicon compounds were used in the study to immobilize lead (Pb) in the contaminated soil.

Materials and Methods: In this study, four types of compound such as calcium silicate, potassium silicate, sodium silicate and pure silicon were used at five concentrations (0, 50, 100, 200 and 400 mg/kg soil) in terms of Si content. The Silicon compounds were added to the pots containing 700 grams of Pb contaminated soil, and maintained for one month at ambient temperature and soil water content equivalent to field capacity. The available Pb was then extracted with DTPA and the Pb concentration was measured by atomic absorption. The distribution of chemical forms of Pb was determined before and after of incubation time with sequential extraction method. This experiment was carried out in a factorial arrangement in a completely randomized design with three replications.

Results: The results showed that among the 4 silicon compounds, calcium silicate at a concentration of 400 mg/kg soil had the highest rate (54%) of Pb stabilization. In general, all of four silicon compounds, at the concentration of 400 mg/kg soil, had the most Pb stabilization capability among the all of applied rates. The results of sequential extraction showed that by using silicon compounds in Pb contaminated soil and increasing the concentrations rates from 50 to 400 mg/kg the soluble and exchangeable form, the form attached to carbonates and the iron and manganese oxides reduced but the forms of Pb co-exist with organic matter and the residual form of Pb increased. The highest reduction in the form of exchangeable, carbonate and bounded to iron and manganese oxide, Conversely, the highest increase occurs in the form of residual and was belong to calcium silicate treatment.

Conclusion: In fact, by the increase of silicon compound rates application, more amount of these compounds are available for Pb immobilization. The Silicon can form a complex with heavy metals and thereby reduce the available concentration of them. The Calcium silicate has a higher specific surface area than potassium and sodium silicates, hence, it can initiate more

* Corresponding Author; Email: sanru.1391@sanru.ac.ir

complex with Pb ions. However, Potassium and sodium silicates had a greater ability to stabilize Pb ions than pure silicon. Therefore, pure silicon had less ability to decrease the available Pb concentration among the all treatments. In general, it can be concluded that silicon compounds are able to reduce the mobility of Pb ions in soil environment and these compound environmentally friendly compounds.

Keywords: Immobilization, Pb contaminated soil, Silicon compounds

